

**PCT**WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM  
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE  
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

|  |           |   |
|--|-----------|---|
| <b>(51) Internationale Patentklassifikation <sup>4</sup> :</b><br><br><b>F16N 11/10, F04B 17/00</b>  | <b>A1</b> | <b>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 88/ 04750</b><br><br><b>(43) Internationales Veröffentlichungsdatum:</b> 30. Juni 1988 (30.06.88)  |
| <b>(21) Internationales Aktenzeichen:</b> PCT/DE87/00056<br><b>(22) Internationales Anmeldedatum:</b> 20. Februar 1987 (20.02.87)<br><br><b>(31) Prioritätsaktenzeichen:</b> P 36 43 352.7<br><b>(32) Prioritätsdatum:</b> 18. Dezember 1986 (18.12.86)<br><b>(33) Prioritätsland:</b> DE<br><br><b>(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):</b> GEBHARD SATZINGER GMBH & CO. [DE/DE]; Promenadestr. 13, Postfach 2064, D-8730 Bad Kissingen (DE).<br><br><b>(72) Erfinder; und</b><br><b>(75) Erfinder/Anmelder (nur für US) :</b> WINSEL, August [DE/DE]; Fasanenstr. 8 a, D-6233 Kelkheim/Taunus (DE).<br><br><b>(74) Gemeinsamer Vertreter:</b> GEBHARD SATZINGER GMBH & CO.; Promenadestr. 13, Postfach 2064, D-8730 Bad Kissingen (DE).  |           | <b>(81) Bestimmungsstaaten:</b> AT (europäisches Patent), AU, BE (europäisches Patent), CH (europäisches Patent), DE (europäisches Patent), FR (europäisches Patent), GB (europäisches Patent), IT (europäisches Patent), JP, LU (europäisches Patent), NL (europäisches Patent), SE (europäisches Patent), US.<br><br><b>Veröffentlicht</b><br><i>Mit internationalem Recherchenbericht.</i> |
| <b>(54) Title:</b> ELECTROCHEMICAL GAS GENERATION SYSTEM FOR THE TRANSPORT OF FLUID MEDIA<br><br><b>(54) Bezeichnung:</b> EINRICHTUNG ZUR ELEKTROCHEMISCHEN ERZEUGUNG VON GASEN ZUM TRANSPORT VON FLUIDEN MEDIEN<br><br><b>(57) Abstract</b><br><p>A gas generating galvanic cell for the transport of fluid media is composed of an anode, a cathode and a housing containing an aqueous electrolyte. By closing an outer circuit, a current is made to flow within the cell, generating an amount of gas proportional to the current flow. A cell is used that in its initial state contains a) only a substance capable of being electrochemically oxidised, a hydrogen generating electrode and aqueous electrolytes or b) only a substance capable of being electrochemically reduced, an oxygen generating electrode and an aqueous electrolyte. When subjected to a current flow applied from the outside, the cell generates hydrogen or oxygen that are formed in the pores of a gas diffusing electrode and escape through the pores of a hydrophobic diffusing membrane, the electrolyte being held inside the cell container by the high capillary depression of this membrane.</p><br><b>(57) Zusammenfassung</b><br><p>Eine aus Anode, Kathode und einen wäßrigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehende galvanische Zelle zur Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises ein Strom fließt, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird. Es wird eine Zelle verwendet, die im Ausgangszustand a) nur elektrochemisch oxidierbare Substanz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und wäßrigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substanz und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthält und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff bildet, der in den Poren einer Gasdiffusionselektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außenraum gelangt, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellgefäßes gehalten wird.</p> |           |   |

**LEDIGLICH ZUR INFORMATION**

Code, die zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

|    |                                |    |                                   |    |                                |
|----|--------------------------------|----|-----------------------------------|----|--------------------------------|
| AT | Österreich                     | FR | Frankreich                        | MR | Mauritanien                    |
| AU | Australien                     | GA | Gabun                             | MW | Malawi                         |
| BB | Barbados                       | GB | Vereinigtes Königreich            | NL | Niederlande                    |
| BE | Belgien                        | HU | Ungarn                            | NO | Norwegen                       |
| BG | Bulgarien                      | IT | Italien                           | RO | Rumänien                       |
| BJ | Benin                          | JP | Japan                             | SD | Sudan                          |
| BR | Brasilien                      | KP | Demokratische Volksrepublik Korea | SE | Schweden                       |
| CF | Zentrale Afrikanische Republik | KR | Republik Korea                    | SN | Senegal                        |
| CG | Kongo                          | LI | Liechtenstein                     | SU | Soviet Union                   |
| CH | Schweiz                        | LK | Sri Lanka                         | TD | Tschad                         |
| CM | Kamerun                        | LU | Luxemburg                         | TG | Togo                           |
| DE | Deutschland, Bundesrepublik    | MC | Monaco                            | US | Vereinigte Staaten von Amerika |
| DK | Dänemark                       | MG | Madagaskar                        |    |                                |
| FI | Finnland                       | ML | Mali                              |    |                                |

Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien, wie Flüssigkeiten, Schmiermittel oder dergleichen.

Es ist bekannt, katalytische oder elektrochemische Vorgänge der Gasentwicklung zum Transport von Flüssigkeiten für technische Zwecke zu benutzen. So wird z.B. durch katalytische Zersetzung von Hydrazin in Wasserstoff und Stickstoff ein arbeitsreiches Druckgas erzeugt, mit dem innerhalb kurzer Zeit die mit Wasser vollgelaufenen Tanks von Unterwasser-Fahrzeugen leergedrückt werden können. Je nach Art des Katalysators enthält das Wasserstoff-Stickstoff-Gemisch einen mehr oder weniger großen Anteil von Ammoniak. Mit steigendem Gehalt an Ammoniak wird ein heißes Spaltgas geliefert, dessen Druckenergie zum Betrieb von Steuertriebwerken in der Weltraumtechnik ausgenutzt wird.

Es besteht auch die Möglichkeit, den Sauerstoff, der katalytisch aus Wasserstoffperoxid freigesetzt wird, als Druckgas zu verwenden. Als Katalysator kommt hierbei insbesondere Silber in Betracht. Auch bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid wird eine große Wärmemenge frei, die im allgemeinen ein besonderes Wärmemanagement erforderlich macht.

Gemeinsam ist den beiden genannten Gaserzeugungsprozessen, daß die pro Zeiteinheit freigesetzte Gasmenge durch den Diffusions- oder Konvektionsstrom der Reaktionsflüssigkeit zum Katalysator bestimmt wird, die Reaktion also nur gestoppt werden kann, wenn dieser Transportvorgang unterbrochen wird. Es ist schon vorgeschlagen worden, selbstregelnde Zersetzer für Hydrazin und Wasserstoffperoxid unter Verwendung von Katalysatorstrukturen zu bauen, wie sie in der Gasdiffusionselektrodenteknik Verwendung finden (Ventil-Elektroden, USPS 3,201,282; DE-PS 1542 565). Bei diesen Zersetzern fungiert der Gasdruck als Steuergröße. Betreibt man sie mit einer wäßrigen, verdünnten Lösung von Hydrazin bzw. Wasserstoffperoxid, so kann die Gaserzeugungsrate z.B. konstant gehalten werden, wenn man den

Fluß des Abwassers konstant hält.

Wasserstoff kann auch dadurch erzeugt werden, daß ein unedles Metall mit einer Lauge oder Säure korrodiert. Wird z.B. Zink mit Salzsäure überschüttet, so entsteht Wasserstoff und Zinkchlorid geht in Lösung. Auch in alkalischer Lösung wird bei der Zinkkorrosion Wasserstoff entwickelt. Allerdings beobachtet man an sehr sauberem Zink kaum eine Wasserstoffentwicklung, da an diesem Metall die Wasserstoffüberspannung besonders hoch ist. Die Trägheit der Zinkauflösung in alkalischem Medium wird noch durch die Ausbildung von Zinkoxid-Passivschichten unterstützt.

Der Korrosionsvorgang kann allerdings dadurch beschleunigt werden, daß das Zinkmetall mit einem anderen Metall verunreinigt wird, das eine niedrigere Wasserstoffüberspannung hat. Bekannt ist das Experiment, bei dem ein sauberes Zinkblech mit einem Platindraht berührt wird. Dann entsteht an dem Platindraht Wasserstoff, und das Zink korrodiert besonders in der Umgebung der Berührungsstelle.

Es ist auch bekannt, ein Stück massives Zinkmetall zu durchbohren und mit einem Molybdänstab zu verlöten. Auch so wird ein Korrosionselement erzeugt, dessen Wasserstoffentwicklung durch die Größe der Fläche des die Wasserstoffabscheidung begünstigenden Metalles bestimmt werden kann.

Ein solches Kurzschlußelement ist jedoch sehr von den Zufälligkeiten abhängig, unter denen die die Korrosion bestimmenden Oberflächen gebildet werden, d.h. die Wasserstoffentwicklung eines solchen Kurzschlußelementes ist nicht von außen zu beeinflussen.

Es sind weiterhin Fettspender bekannt, bei denen das Lagerfett für den Schmiernippel mit Hilfe eines gasentwickelnden Korrosionselementes in das zu schmierende Lager gedrückt wird. Bei der Aktivierung wird das Korrosionselement mit Hilfe einer Schraube in den Elektrolytvorrat

gestoßen, so daß die Gasentwicklung beginnen kann. Das entstehende Gas dehnt einen Hohlkörper aus und bewegt einen Kolben oder Trenneinsatz, der das Fett in das Lager preßt (DE-PS 2139771).

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine Einrichtung der eingangs genannten Art zu schaffen, mit der die Gase in einer gegebenen Menge und/oder zu ganz bestimmten Zeiten erzeugt werden können, die weiterhin wesentlich kompakter baut, einfacher zu fertigen ist und bei der die Gefahr von austretendem Elektrolyten vermieden wird.

Diese Aufgabe wird nach der vorliegenden Erfindung durch die Verwendung einer aus Anode, Kathode und einen wässrigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehenden galvanischen Zelle gelöst, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises, eventuell unter Zuhilfenahme einer Gleichstromquelle, ein Strom fließt, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird.

Besonders vorteilhafte Ausgestaltungen der Erfindung sind in den Unteransprüchen beschrieben.

So wurde gefunden, daß die Wasserstoffentwicklung besonders vorteilhaft in einer Zelle durchgeführt werden kann, die als negative Elektrode Zinkpulver und als positive Elektrode eine Wasserstoffabscheidungskathode in Gestalt einer Gasdiffusionselektrode besitzt. Besonders vorteilhaft ist es, wenn die Abscheidungskathode ein Metall der 8. Gruppe des Periodischen Systems der Elemente, vorzugsweise Platin, Palladium oder auch Nickel, letzteres besonders in Form eines Raney-Metalls, enthält, da diese Metalle durch eine niedrige Wasserstoffüberspannung ausgezeichnet sind. Die Elektrode wird vorzugsweise in Form einer porösen Elektrode verwendet, z.B. in Form einer Doppelskelett-Katalysatorelektrode nach DE-PS 1019 361 oder aber auch in Form einer PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Struktur

oder auch Raney-Nickel/Aktivkohle-Struktur, die in den Maschen eines Netzes oder Streckmetalls eingebettet ist. Die das Zink, den Elektrolyten, einen Separator und die Wasserstoffabscheidungskathode enthaltende Zelle ist zum Außenraum durch eine PTFE-Folie abgeschlossen, durch deren Poren das Gas austreten kann, während jedoch der Austritt des Elektrolyten durch die hohe Kapillardepression in den Poren des unbenetzbaren PTFE verhindert wird.

Es wurde gefunden, daß sich die im Handel befindlichen Zink/Luft-Zellen besonders für Hörgeräte-Anwendungen, ihren eigentlichen Zweck entfremdend, für die neue Aufgabe der Wasserstoffabgabe verwenden lassen, wenn sie über einen niedrigen Widerstand zunächst unter Verhinderung des Luftzutritts kurzgeschlossen werden, so daß es zur Wasserstoffentwicklung und zur Entstehung einer Quellströmung kommt. Diese Wasserstoffentwicklung verläuft mit der treibenden Kraft des Potentialunterschieds zwischen der reversiblen Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode maximal, d.h. von etwa 0,5 Volt. Durch die Wahl eines geeigneten Schließungswiderstandes läßt sich der Korrosionsstrom vorausberechnen und ggf. eine Veränderung des Innenwiderstands der Korrosionszelle mit der Zeit dem gewünschten Wasserstoffentwicklungsstrom anpassen.

Die in derartigen Zink/Luft-Zellen verwendete Kathode ist jedoch diesem neuartigen Zweck nicht angemessen. Indem statt der PTFE-gebundenen Aktivkohle eine PTFE-gebundene Raney-Nickel-Masse oder Raney-Nickel/Aktivkohle-Mischmasse in ein Nickelnetz eingewalzt und diese Schicht dann mit einer porösen PTFE-Folie entsprechend der Patentanmeldung DE-OS 3342 969 A1 versehen wird, kann das geschilderte Zink-Gasdiffusionselektroden-Element dem neuen Zweck optimal angepaßt werden. Grundsätzlich kann als Zinkmaterial sowohl ein massiver Zinkbecher als auch Zinkpulver oder sog. Zinkpulver-Gel benutzt werden, das zur Herstellung von Primärzellen üblicherweise in der Batterieindustrie benutzt wird. Zur Verringerung der ungewollten Wasserstoffentwicklung durch Selbstkorrosion kann das Zink in ebenfalls bekannter Weise amalgamiert sein.

Zur Ableitung wird die im Zellgefäß befindliche Zinkpulver- oder Zinkgel-Elektrode mit einem amalgamierten Metallnagel oder auch mit einem ver-

zinkten oder cadmierten Kontaktelement entsprechend hoher Wasserstoff-Überspannung kontaktiert. Dieses kann selbstverständlich auch ein aus einem entsprechenden Metall wie Zink oder Messing geformtes Gehäuseteil des Zellgefäßes sein. Dieses Gehäuseteil ist von dem zweiten metallischen Gehäuseteil, das die gasentwickelnde Elektrode in leitender Verbindung enthält, durch eine elektronisch isolierende Dichtung in bekannter Weise der Batterietechnik getrennt.

Die Zinkmenge, die in einem derartigen Gefäß unterzubringen ist, richtet sich nach der Wasserstoffmenge, die man mit der Zelle erzeugen will. Im Gegensatz dazu ist die gasentwickelnde Elektrode nur nach der Wasserstoffentwicklungsleistung zu dimensionieren. Es kann damit gerechnet werden, daß für die Wasserstoffentwicklung entsprechend einer äquivalenten Menge von 100 mA, das sind  $40 \text{ Ncm}^3/\text{h}$ , eine Elektrodenfläche von  $1 \text{ cm}^2$  ausreichend ist.

Die Dimensionierung der Elektrolytmenge richtet sich ebenfalls nach der eingebrachten Zinkmenge. Bei der Reaktion wird Wasser verbraucht, da Zinkoxid und Wasserstoff entstehen. Die Elektrolytmenge muß also so bemessen sein, daß nach Verbrauch der für die Korrosion erforderlichen Wassermenge noch genügend Elektrolytflüssigkeit vorhanden bleibt. Bei der Zink/Luft-Zelle wird Luftsauerstoff in die Zelle aufgenommen, d.h. das Volumen des Zellinhalts vermehrt sich durch die Reaktion beträchtlich. Eine Zink/Luft-Zelle muß daher auf das Endvolumen aus der Bilanz der bei der Reaktion entstehenden und vergehenden Stoffe eingestellt werden. Das gleiche gilt auch für die Wasserstoff entwickelnde Zelle, allerdings mit dem Unterschied, daß der mit großem Volumen freigesetzte Wasserstoff innerhalb der Zelle nur wenig Volumen einnimmt. Dennoch findet durch die Reaktion eine Verminderung des Gesamtvolumens statt, zumal der entstehende Wasserstoff auch Wasserdampf mit aus dem Zellgefäß herausträgt. Man kann zur Aufrechterhaltung des Kontakts zwischen den an der Reaktion beteiligten Phasen den Elektrolyten unter Druck halten, was z.B. dadurch geschehen kann, daß man ihn unter leichtem Überdruck in das Porensystem eines grobporigen hydrophoben Körpers einbringt oder aber in den entscheidenden Bereichen den Elektrolytkontakt durch Verwendung von hydrophilen saug-

fähigen Papieren aufrecht erhält. Entsprechend kann auch die Zinkelektrode durch Verwendung eines Federelementes immer im Kontakt mit dem Ableiter und einem Separator gehalten werden, der hydrophil ist und sich zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Gegenelektrode befindet.

Schließlich kann die geringe Volumenänderung der arbeitenden Zelle auch durch leichte Deformation des Zellgehäuses von außen erzwungen werden.

Ein derartiges Element kann zur Bedrückung von Kolben verwendet werden, mit deren Hilfe fluide Medien selbsttätig bewegt werden sollen. Da der Innenwiderstand derartiger Zellen nur wenige Ohm beträgt, kann die langsame Gasentwicklung durch Vorgabe des äußeren Schließungswiderstandes bestimmt und geregelt werden. Als treibende Kraft kann die offene Spannungsdifferenz zwischen der Zinkelektrode und der reversiblen Wasserstoffelektrode gelten, die in 6 n Kalilauge 0,42 V beträgt. Zur Erzeugung eines Wasserstoffstromes, der einem elektrischen Strom von 10 mA äquivalent ist, genügt es deshalb, über einen 50 Ohm Widerstand kurzzuschließen. Bei einer Wasserstoffentwicklung entsprechend einem Strom von 1 mA ist der äußere Schließungswiderstand entsprechend 500 Ohm. Bei diesem Wert spielt eine Schwankung des Innenwiderstandes der Zelle von 10 Ohm schon keine Rolle mehr.

Das gasentwickelnde Element der Erfindung ist innerhalb des entsprechend gestalteten Kolbenraumes bzw. Druckraumes angeordnet. Es wird aktiviert, indem z.B. mittels einer abgedichteten Schraube, z.B. über einen vorher gewählten Schließungswiderstand, der Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und der gasentwickelnden Elektrode hergestellt wird. Zweckmäßigerweise kann das Zellgefäß zum einen Teil durch Verformung des Arbeitskolbens gebildet worden sein, während die Gaselektrode mit einer Dichtung drucksicher in das Zellgefäß eingeschoben ist. Zur Inbetriebsetzung wird der Kurzschluß zwischen der Zinkelektrode und gasentwickelnden Elektrode über einen Widerstand erzeugt, der z.B. in Form einer Widerstandsschicht



ausgebildet ist und eine Zeitskala zur Einstellung der Prozeßzeit enthält, die angibt, in welcher Zeit etwa die vorhandene Fettmenge durch das Lager gedrückt wird.

Im Beispiel des geschilderten Elements wird Wasserstoff entwickelt, da der gesamte aktive Zellinhalt aus mit Wasser oxidierbarer Substanz besteht. Wird anstelle von Zink Cadmium eingesetzt, so ließe sich die Wasserstoffentwicklung nicht durch Kontakt mit einem Metall mit niedriger Wasserstoffüberspannung erzeugen. Ein solches Element kann jedoch auch zur Wasserstoffentwicklung benutzt werden, wenn mit Hilfe einer Spannungsquelle ein Strom durch das Element geschickt wird, derart, daß das Cadmium als Anode, die wasserstoffentwickelnde Elektrode jedoch als Kathode geschaltet ist, d.h. aber, in diesem Fall wird die Kathode mit dem negativen Pol, die Cadmiumelektrode mit dem positiven Pol der Spannungsquelle verbunden. Auch diese Zelle entwickelt Wasserstoff, der dem durchfließenden Strom äquivalent ist. Im Gegensatz zu dem vorher beschriebenen Zinkelement besteht hier jedoch nicht die Gefahr einer Wasserstoffentwicklung im stromlosen Zustand, da das Cadmium als edleres Metall im Vergleich zum Wasserstoff diesen nicht aus der Verbindung mit dem Sauerstoff verdrängen kann.

In manchen Fällen ist es zweckmäßig, die Entwicklung von Wasserstoff zu umgehen. Dann kann auch in der geschilderten Weise ein Sauerstoff entwickelndes Element gebaut werden, indem Sauerstoff an Elektroden der beschriebenen Art anodisch abgeschieden wird. Als Gegenelektrode kann in diesem Fall ein Metalloxid verwendet werden, z.B. Silberoxid, Quecksilberoxid, Nickeloxid, Bleidioxid oder auch Mangandioxid, wobei diese Oxide je nach ihrem elektrochemischen Verhalten zum Metall (Silber, Quecksilber, Kupfer) bzw. zu einem niederwertigeren Oxid reduziert werden ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ). Allerdings ist der Strombedarf zur Entwicklung einer entsprechend großen Gasmenge im Falle des Sauerstoffs doppelt so hoch wie im Falle des Wasserstoffs, da das Sauerstoffmolekül die

elektrochemische Wertigkeit 4, der Wasserstoff jedoch die elektrochemische Wertigkeit 2 besitzt.

Es müssen jedoch nicht unbedingt Metalloxide sein, die als Sauerstoff-spender-Elektroden auftreten. So können z.B. in einer entsprechend aufgebauten Zelle Nitrationen zu Ammoniak reduziert werden, während an der Gegenelektrode gleichzeitig Sauerstoff entwickelt wird. Sowohl für die Sauerstoffabscheidungs- als auch für die Nitratreduktions-Elektrode eignen sich die geschilderten Raney-Nickel enthaltenden Elektroden, umgekehrt kann auch Ammoniak als Wasserstoffspender in einer elektrochemischen Zelle fungieren, da Ammoniumionen z.B. an Raney-Nickel enthaltenden Elektroden bei anodischem Stromfluß zu Nitrit- bzw. Nitrationen oxidiert werden, während an der Gegenelektrode Wasserstoff gebildet wird.

Allen den hier geschilderten Gasentwicklungszellen ist gemeinsam, daß sie im Ausgangszustand a) nur elektrochemisch oxidierbare Substanz und eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und wäßrigen Elektrolyten oder b) nur elektrochemisch reduzierbare Substanz und eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und einen wäßrigen Elektrolyten enthalten und bei von außen erzwungenem Stromdurchgang Wasserstoff oder Sauerstoff gebildet wird, der in den Poren einer Gasdiffusionselektrode entsteht und über die Poren einer hydrophoben Diffusionsmembran in den Außenraum gelangen kann, während der Elektrolyt durch die hohe Kapillardepression dieser Membran im Innenbereich des Zellgefäßes gehalten wird.

In der beiliegenden Abbildung 1 ist der Aufbau einer erfindungsgemäßen Zelle beispielhaft dargestellt. Es handelt sich hierbei um eine Knopfzelle, bestehend aus einem Becher 1 und einem Deckel 2, die zusammen mit der Kunststoffdichtung 3 das Gehäuse bilden. 4 ist die im Deckel untergebrachte und durch diesen kontaktierte aktive Masse in Form eines elektrolythaltigen Zink-Gels oder aber in Form einer porösen Braunstein-Tablette. 5 ist ein kompressionsfähiger poröser Körper, in dem eine zusätzliche Elektrolytmenge bereitgestellt werden kann.

6 ist ein elektrolytgetränktes Vlies, 7 ein Separator, z.B. in Form einer Ionenaustauscherfolie. Diese Folie wird durch den Stützring 8 in Position gehalten. 9 stellt die Gasdiffusions-Elektrode dar, die z.B. aus der PTFE-gebundenen Raney-Nickel-Pulverschicht besteht, die in ein Nickelnetz eingewalzt wurde und zur Becherbodenseite hin eine poröse PTFE-Folie besitzt. Der metallische Stützring 8 kontaktiert die Gasdiffusions-Elektrode und verbindet sie elektrisch mit dem Bechergefäß 1. 10 ist eine grobe Vlies-Schicht, die dazu dient, das aus der Gasdiffusions-Elektrode im Betrieb flächig austretende Gas zu dem Loch 11 im Becherboden hinzuleiten und dort nach außen treten zu lassen.

Da jedes Zink-Atom zwei Elektronen freisetzt, d.h. ein Wassermolekül unter Wasserstoffbildung zu reduzieren gestattet, müssen auf 65 g Zink 18 g Wasser anteilig in die Zelle eingebracht werden.

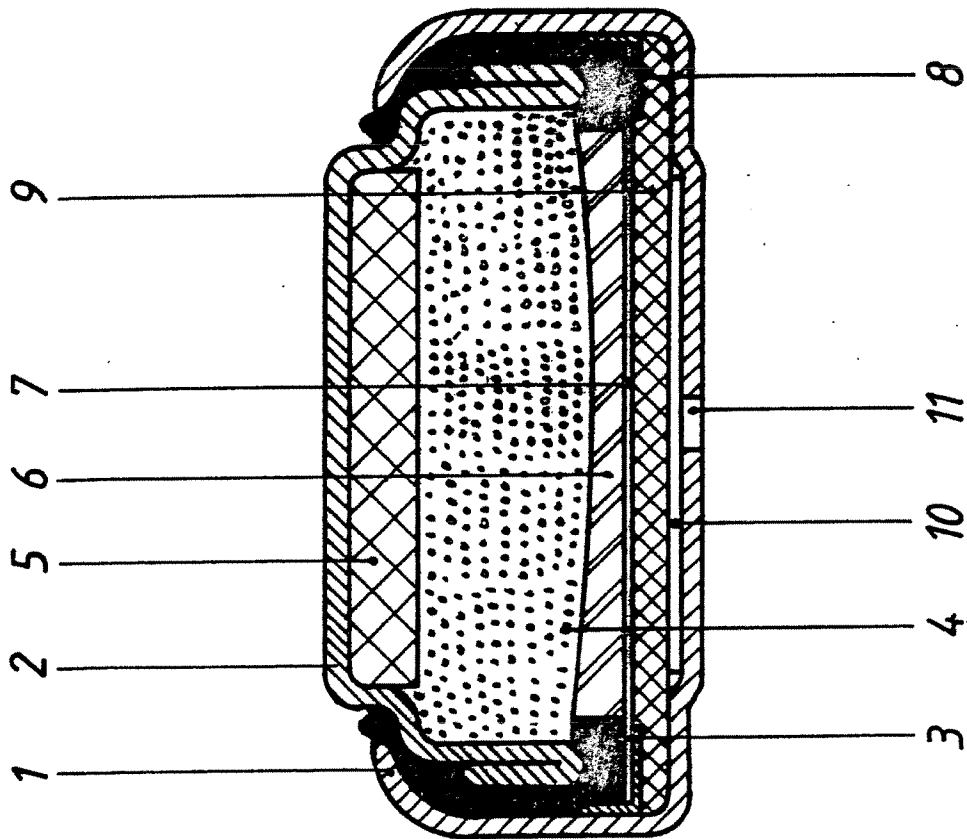
Patentansprüche

1. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien, gekennzeichnet durch die Verwendung einer aus Anode, Kathode und einen wässrigen Elektrolyten aufnehmendem Gehäuse bestehenden galvanischen Zelle, in der durch Schließen eines äußeren Stromkreises, evtl. unter Zuhilfenahme einer Gleichstromquelle, ein Strom fließt, durch welchen eine dem Stromfluß entsprechende Menge an Gas erzeugt wird.
2. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle im Ausgangszustand im wesentlichen nur elektrochemisch oxidierbare Substanz als Anodenmasse, eine Wasserstoff-Entwicklungselektrode und eine die Zelle gegenüber einem Außenraum abgrenzende Diffusionsmembran enthält, über deren Poren der in den Poren der als Kathode fungierenden Gas-Diffusionselektrode entstehende Wasserstoff in den Außenraum gelangt.
3. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine Metallanode, vorzugsweise Zinkanode, eine Wasserstoffkathode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, wobei die Kathode aus einer PTFE-gebundenen Metall- und/oder Kohle-Pulverschicht besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf deren vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z.B. aufgewalzt ist.
4. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß als galvanische Zelle eine handelsübliche Zink/Luft-Zelle vorgesehen ist.

5. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zink/Luft-Zelle über einen niedrigen Widerstand zunächst unter Verhinderung des Luftzutritts kurzgeschlossen ist.
6. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 4 oder 5, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine aus PTFE-gebundene in ein Nickelnetz eingewalzte Raney-Nickelmasse bestehende Kathode aufweist, die mit einer porösen PTFE-Folie versehen ist.
7. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß der Elektrolyt unter Druck gehalten ist.
8. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle im Ausgangszustand im wesentlichen nur elektrochemisch reduzierbare Substanz als Kathodenmasse, eine Sauerstoff-Entwicklungselektrode und eine die Zelle gegenüber einem Außenraum abgrenzende Diffusionsmembran enthält, über deren Poren der als Anode fungierenden Gas-Diffusionselektrode entstehende Sauerstoff in den Außenraum gelangt.
9. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach Anspruch 8, dadurch gekennzeichnet, daß die galvanische Zelle eine Metalloxidkathode, vorzugsweise aus  $\text{MnO}_2$  und Leitgraphit, eine Sauerstoffanode und einen alkalischen Elektrolyten enthält, wobei die Anode aus einer PTFE-gebundenen Pulverschicht aus einem alkalibeständigen Metall oder einer Metalllegierung und/oder aus Kohlenstoff besteht, die in ein Metallnetz als Stromableiter eingebracht ist und auf deren vorzugsweise netzabgewandten Seite eine poröse PTFE-Folie auflaminiert, z.B. aufge-

walzt, ist.

10. Einrichtung zur elektrochemischen Erzeugung von Gasen zum Transport von fluiden Medien nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, daß im Stromkreis ein regelbarer Widerstand zur Kontrolle der Geschwindigkeit der Gasentwicklung vorgesehen ist



# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No PCT/DE 87/00056

|  |  |   |
|--|--|---|
| <b>I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> (if several classification symbols apply, indicate all) <sup>6</sup>  |  |   |
| According to International Patent Classification (IPC) or to both National Classification and IPC  |  |   |
| Int. Cl. <sup>4</sup> F 16 N 11/10; F 04 B 17/00   |  |   |
| <b>II. FIELDS SEARCHED</b>   |  |   |
| Minimum Documentation Searched <sup>7</sup>  |  |   |
| Classification System  | Classification Symbols   |   |
| Int. Cl. <sup>4</sup>  | F 16 N   |   |
|  | F 04 B   |   |
|  | H 01 M   |   |
| Documentation Searched other than Minimum Documentation<br>to the Extent that such Documents are Included in the Fields Searched <sup>8</sup>  |  |   |
| <b>III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT <sup>9</sup></b>   |  |   |
| Category *   | Citation of Document, <sup>11</sup> with indication, where appropriate, of the relevant passages <sup>12</sup>   | Relevant to Claim No. <sup>13</sup>                 |
| X  | DE, A, 2520241 (ORLITZKY, A.) 27 November 1975 see claims 1-3, 9, 10, 12, 14, 15; figs. 1-5; page 2, lines 18-33; page 5, lines 25-27; page 7, line 25 - page 8, line 20 | 1, 2, 5, 7, 10                                      |
| X  | US, A, 3877989 (E.I. WALDMAN et al.) 15 April 1975 see claims 1-3; column 2, line 14 - column 3, line 16   | 1, 2  |
| X  | US, A, 3739573 (J. GINER) 19 June 1973 see claims 1-5, 7, 8, 12, 13, 15, 16; column 4, lines 3-37, 64-68; column 5, lines 1-33; fig. 3                                   | 1-3, 7, 8   |
| X  | DE, A, 3316258 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GmbH) 8 November 1984 see claims 1-5; page 5, line 26 - page 6, line 24  | 1, 4  |
| A  | FR, A, 2222761 (FMC INC.) 18 October 1974 see fig. 1; claim 3  | 3   |
| A  | EP, A, 0175145 (ENERGY RESEARCH CORP.) 26 March 1986 see page 6, lines 1-18; page 6, line 24 - page 7, line 9; claims 1-3  | 8   |
| <div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <div style="width: 45%;"> <p>* Special categories of cited documents: <sup>10</sup></p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="width: 45%;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div> |  |   |
| <b>IV. CERTIFICATION</b>   |  |   |
| Date of the Actual Completion of the International Search  |  | Date of Mailing of this International Search Report |
| 13 August 1987 (13.08.87)  |  | 14 September 1987 (14.09.87)                        |
| International Searching Authority  |  | Signature of Authorized Officer                     |
| EUROPEAN PATENT OFFICE   |  |   |



| III. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT (CONTINUED FROM THE SECOND SHEET) |  |                      |
|--|--|----------------------|
| Category *   | Citation of Document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to Claim No |
| A  | EP, A, 0144002 (VARTA) 12 June 1985<br>(cited in the application)<br><br>-----     |                      |

# ANNEX TO THE INTERNATIONAL SEARCH REPORT ON

INTERNATIONAL APPLICATION NO. PCT/DE 87/00056 (SA 16162)


This Annex lists the patent family members relating to the patent documents cited in the above-mentioned international search report. The members are as contained in the European Patent Office EDP file on 21/08/87

The European Patent Office is in no way liable for these particulars which are merely given for the purpose of information.

| Patent document<br>cited in search<br>report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s)  | Publication<br>date                          |
|--|---------------------|---|--|
| DE-A- 2520241                                | 27/11/75            | US-A- 4023648<br>CA-A- 1014910<br>GB-A- 1496841<br>JP-A- 50153173 | 17/05/77<br>02/08/77<br>05/01/78<br>09/12/75 |
| US-A- 3877989                                | 15/04/75            | None  |  |
| US-A- 3739573                                | 19/06/73            | None  |  |
| DE-A- 3316258                                | 08/11/84            | None  |  |
| FR-A- 2222761                                | 18/10/74            | None  |  |
| EP-A- 0175145                                | 26/03/86            | JP-A- 61058433<br>US-A- 4661759                                   | 25/03/86<br>28/04/87                         |
| EP-A- 0144002                                | 12/06/85            | DE-A- 3342969<br>JP-A- 60193270                                   | 05/06/85<br>01/10/85                         |

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen PCT/DE 87/00056

|  |  |  |
|--|--|--|
| <b>I. KLASSIFIKATION DES ANMELDUNGSGEGENSTANDS</b> (bei mehreren Klassifikationssymbolen sind alle anzugeben) <sup>6</sup>   |  |  |
| Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC  |  |  |
| Int. Cl. 4     F 16 N 11/10; F 04 B 17/00  |  |  |
| <b>II. RECHERCHIERTE SACHGEBIETE</b>   |  |  |
| Recherchierter Mindestprüfstoff <sup>7</sup>   |  |  |
| Klassifikationssystem  | Klassifikationssymbole   |  |
| Int. Cl. 4   | F 16 N<br>F 04 B<br>H 01 M   |  |
| Recherchierte nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Sachgebiete fallen <sup>8</sup>   |  |  |
| <b>III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN<sup>9</sup></b>  |  |  |
| Art*   | Kennzeichnung der Veröffentlichung <sup>11</sup> , soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile <sup>12</sup>   | Betr. Anspruch Nr. <sup>13</sup>   |
| X  | DE, A, 2520241 (ORLITZKY, A.) 27. November 1975<br>siehe Patentansprüche 1-3, 9, 10, 12, 14, 15;<br>Figuren 1-5; Seite 2, Zeilen 18-33; Seite 5, Zeilen 25-27; Seite 7, Zeile 25 - Seite 8, Zeile 20<br>-- | 1, 2, 5, 7, 10   |
| X  | US, A, 3877989 (E.I. WALDMAN et al.)<br>15. April 1975<br>siehe Patentansprüche 1-3; Spalte 2, Zeile 14 - Spalte 3, Zeile 16<br>--   | 1, 2   |
| X  | US, A, 3739573 (J. GINER) 19. Juni 1973<br>siehe Patentansprüche 1-5, 7, 8, 12, 13, 15, 16;<br>Spalte 4, Zeilen 3-37, 64-68; Spalte 5, Zeilen 1-33; Figur 3<br>--  | 1-3, 7, 8  |
| X  | DE, A, 3316258 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNGS-GmbH) 8. November 1984<br>siehe Patentansprüche 1-5; Seite 5, ./.<br>--  | 1, 4   |
| <p>* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen<sup>10</sup>:</p> <p>"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist</p> <p>"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)</p> <p>"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht</p> <p>"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist</p> <p>"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist</p> <p>"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden</p> <p>"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist</p> <p>"&amp;" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist</p> |  |  |
| <b>IV. BESCHEINIGUNG</b>   |  |  |
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche  |  | Absendedatum des internationalen Recherchenberichts  |
| 13. August 1987  |  | 14 SEP 1987  |
| Internationale Recherchenbehörde   |  | Unterschrift des bevollmächtigten Bediensteten   |
| Europäisches Patentamt   |  | M. VAN MOL  |

| III. EINSCHLÄGIGE VERÖFFENTLICHUNGEN (Fortsetzung von Blatt 2) |  |                    |
|--|--|--------------------|
| Art *  | Kennzeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der maßgeblichen Teile  | Betr. Anspruch Nr. |
|  | Zeile 26 - Seite 6, Zeile 24<br>--   |                    |
| A  | FR, A, 2222761 (FMC INC.) 18. Oktober 1974<br>siehe Figur 1; Patentanspruch 3<br>--  | 3                  |
| A  | EP, A, 0175145 (ENERGY RESEARCH CORP.)<br>26. März 1986<br>siehe Seite 6, Zeilen 1-18; Seite 6,<br>Zeile 24 - Seite 7, Zeile 9; Patent-<br>ansprüche 1-3<br>-- | 8                  |
| A  | EP, A, 0144002 (VARTA) 12. Juni 1985<br>in der Anmeldung erwähnt<br><br>-----  |                    |

# ANHANG ZUM INTERNATIONALEN RECHERCHENBERICHT ÜBER DIE

INTERNATIONALE PATENTANMELDUNG NR. PCT/DE 87/00056 (SA 16162)

In diesem Anhang sind die Mitglieder der Patentfamilien der im obengenannten internationalen Recherchenbericht angeführten Patentdokumente angegeben. Die Angaben über die Familienmitglieder entsprechen dem Stand der Datei des Europäischen Patentamts am 21/08/87

Diese Angaben dienen nur zur Unterrichtung und erfolgen ohne Gewähr.

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|---|----------------------------|--------------------------------|----------------------------|
| DE-A- 2520241                                   | 27/11/75                   | US-A- 4023648                  | 17/05/77                   |
|   |                            | CA-A- 1014910                  | 02/08/77                   |
|   |                            | GB-A- 1496841                  | 05/01/78                   |
|   |                            | JP-A- 50153173                 | 09/12/75                   |
| US-A- 3877989                                   | 15/04/75                   | Keine                          |                            |
| US-A- 3739573                                   | 19/06/73                   | Keine                          |                            |
| DE-A- 3316258                                   | 08/11/84                   | Keine                          |                            |
| FR-A- 2222761                                   | 18/10/74                   | Keine                          |                            |
| EP-A- 0175145                                   | 26/03/86                   | JP-A- 61058433                 | 25/03/86                   |
|   |                            | US-A- 4661759                  | 28/04/87                   |
| EP-A- 0144002                                   | 12/06/85                   | DE-A- 3342969                  | 05/06/85                   |
|   |                            | JP-A- 60193270                 | 01/10/85                   |